

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-220236

⑤ Int. Cl.⁴
G 11 B 7/24
B 41 M 5/26識別記号
厅内整理番号
A-8421-5D
X-7265-2H

④公開 平成1年(1989)9月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑥発明の名称 書き替え可能な相変化型光メモリ媒体

⑦特願 昭63-47203
⑧出願 昭63(1988)2月29日

⑨発明者 横田 良助 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
 ⑩発明者 吉田 修治 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
 ⑪発明者 宮園 泰 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
 ⑫出願人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
 ⑬代理人 弁理士 阿仁屋 節雄

明細書

1. 発明の名称

書き替え可能な相変化型光メモリ媒体

2. 特許請求の範囲

正三角形の各辺と各々の辺に対向する頂点とのなす距離を100%とし、前記三角形内に表示される点と前記各辺とのなす距離で該辺と対向する各頂点に表示される元素の組成原子%を示すことにより、前記各頂点に表示される元素で構成される種々の組成の物質を前記正三角形内にプロットされる点で表示するようにした三角組成図において、

前記各頂点に(Ge)、(Bi)、(Te又はTe+Se)をとったとき、この三角組成図上で、一般式

 $(GeTe)_x(Bi_xTe_{1-x})_{1-x}$

(ただし、 $x = 0.10 \sim 0.6$ 、 $y = 0 \sim 1.2$ とする)
で表される物質を示す直線から2原子%以内の組成域内にある組成を有するGe-Bi-Te-Se系ガラス材を含む書き替え可能な相変化型光メモリ媒体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、書き替え可能な相変化型光メモリ媒体にかかり、特に、記録された情報の消去時間が短く、かつ、記録状態が安定であるものに関する。

[従来の技術]

書き替え可能な相変化型光メモリ媒体は、一定の組成を有するガラス材が非晶質状態にあるときよりも結晶質状態にあるときのほうが光に対する反射率が大きく、かつ、光エネルギーを印加することにより非晶質状態と結晶質状態との相変化を可逆的におこなわせることができるという性質を示すことを利用し、これを、例えば、基板に薄膜状に形成する(以下、これを記録膜という)ことにより、反射率の小さい非晶質状態にある部分をON情報が記録された部分とし、反射率の大きい結晶状態にある部分をOFF情報が記録された部分(あるいは、情報が記録されていない部分)とすることで一定の情報を記録し、あるいは、記録されている情報を消去して新たな情報を記録する

という作用をなすいわゆる書き替え可能な相変化型光メモリ素子（以下、メモリ素子という）を構成するために用いられる素材である。

この書き替え可能な相変化型光メモリ媒体で構成された前記記録膜に第一に要求されるのは、

a. 前記非晶質状態における反射率と結晶質状態における反射率との差が十分に大きいことである。すなわち、通常、実用的には変調度（＝コントラスト比＝非晶質状態における反射率と結晶質状態における反射率との差／結晶質状態における反射率×100%）が20%以上であることが必要とされる。

次に、前記記録膜を有するメモリ素子が書き替え可能なメモリ素子として実用に供するためには、

b. 一定の情報を記録し、それを消去して新たな情報を記録するという操作を繰り返し行っても所定の性能を維持できるものでなければならず、実用的には、この繰り返し回数が10⁴回以上できるものであることが必要とされる。

さらに、メモリ素子としては、

c. 一定の情報を記録したままで長期間の保存に耐えるものでなければならず、実用的には、通常の保存条件で10年以上の保存に耐えるものであることが必要とされる。換言すると、情報が記録された非晶質状態が、例えば、室温で10年間安定に維持できることが必要とされる。これはガラス材の物性面からみると熱的安定性ということになるが、この熱的安定性は結晶化温度（Tx）と活性化エネルギー（E）で決まり、前記程度の安定性を得るために、Tx = 120°C以上、E = 2.0 eV以上であることが必要とされる。

ところで、一般に、前記メモリ素子に情報を記録するときは、レーザ光を約1μmに集光して前記薄膜状に形成された記録膜に照射して該部分を溶融し、急冷して非晶質状態にすることで行なわれ、また、記録された情報を消去するときは、レーザ光の出力を前記記録時よりも小さくして前記記録膜に照射し、該記録膜の融点よりも低温で、かつ、ガラス転移点よりも高い温度に加熱するとともに、その照射時間を前記記録時よりも長くす

ることにより結晶質状態にすることを行われる。

すなわち、このような相変化型光メモリ素子にあっては、記録時におけるレーザ光の照射時間は十分に短時間にすることができますが、消去時におけるレーザ光の照射時間は、記録膜が有効に結晶化されるまでに一定以上の時間を要することから比較的長い時間が必要である。

この記録あるいは消去に要する時間の長短は、この種の相変化型光メモリ素子の性能を決める極めて重要な因子の一つであり、消去に要する時間が長いとそれだけ性能がおちることになるので、この消去時間をできるだけ短くすることが要請される。例えば、消去時間として數μsec以上必要であった従来のものでは、1μmに集光される記録専用のレーザ装置と、一つの部分に照射される時間を長くするためにビームを長辯円状にした消去専用のレーザ装置（例えば、半導体レーザ装置が用いられる）との2つのレーザ装置が必要であったが、消去時間を、例えば、0.2 μsec以下にすることができるれば、これら記録・消去を1つに

のレーザ装置で行うことができるようになり、光ヘッドの軽量・小型化、アクセスタイムの短縮化等も可能となる。

このように、前記記録膜の素材としての書き替え可能な相変化型光メモリ媒体は、さらに、

d. 消去時間を短くできるもの、換言すると、結晶化時間の短いものであることも要請される。

以上のような、条件(a, b, c, d)を満たすべく、従来から種々の組成の書き替え可能な相変化型光メモリ媒体の開発が試みられており、

例えば、

イ. Ge-Bi-Te-Se系ガラス材が、かなり広い組成領域内において相変化型光メモリ媒体になり得るとするもの（例えば、特開昭62-73439号、特開昭62-209741号公報参照）

あるいは、

ロ. Bi₂Te₃の組成を有しているもの（特開昭62-222442号公報参照）等が提案されている。
〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、前記各従来例は、前記書き替え可

な相変化型光メモリ媒体として要請される条件(a, b, c, d)の一部の条件は満たすものの、これら条件を全て満たすことはできないものであった。例えば、前記従来例(1)のGe-Bi-Te-Se系ガラス材にあっては、前記各公報に消去時間については全く触れられていないが、本発明者等の実験によれば、実用上必要とされる時間にはるかに及ばないことが確認されている。

また、前記従来例(2)にあっては、最高で1μsec以上であった。

本発明の目的は、上述の欠点を除去した書き替え可能な相変化型光メモリ媒体を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は、三角組成図上で、一般式 $(GeTe)_x(Bi_2Te_3)_ySe_z$ (ただし、 $x=0.1 \sim 0.6$ 、 $y=0 \sim 1.2$ とする)で表される物質を示す直線から2原子%以内の組成領域内にある組成を有するGe-Bi-Te-

Se系ガラス材が消去時間が0.2μsec以下と極めて短く、かつ、その他の条件(a, b, c)も十分に満足するという新規な事実の発見に基づいてなされたものであり、以下の構成を有する。

正三角形の各辺と各々の辺に対向する頂点とのなす距離を100%とし、前記三角形内に表示される点と前記各辺とのなす距離で該辺と対向する各頂点に表示される元素の組成原子%を示すことにより、前記各頂点に表示される元素で構成される種々の組成の物質を前記正三角形内にプロットされる点で表示するようにした三角組成図において、

前記各頂点に(Ge)、(Bi)、(Te又はTe+Se)をとったとき、この三角組成図上で、一般式

$(GeTe)_x(Bi_2Te_3)_ySe_z$ (ただし、 $x=0.10 \sim 0.6$ 、 $y=0 \sim 1.2$ とする)で表される物質を示す直線から2原子%以内の組成領域内にある組成を有するGe-Bi-Te-Se系ガラス材を含む書き替え可能な相変化型光メモリ媒体。

[作用]

上述の構成において、本発明者等の実験究明によれば、一般式 $(GeTe)_x(Bi_2Te_3)_ySe_z$ で表される組成を有するガラス材は、 x の値によって異なるが、例えば、GeBi₂Te₃、GeBi₂Te₃、Ge₂Bi₃Te₃等の組成を有すると推定される結晶質状態の物質と非晶質状態の物質とが共存し、これがため、記録・消去の相変化において分相を伴わず、その結果、消去時間が極めて短くてすみ(0.2μsec以下)、また、X線回折法による観測によればこれら結晶の結晶形が全てヘキサゴナル(hexagonal)であることが確認され、これがため、反射率が高いこと(変調度20%以上)、さらには、前記組成のガラス材は結晶化温度Tx≥120°Cでかつ結晶化・活性化エネルギーE≥2.0eVであって極めて安定性に富むこと(繰り返し回数:10⁴回以上)が確認されている。また、種々の実験の結果、三角組成図において、前記一般式で表される組成

の物質を示す直線から2原子%以内の組成領域内にある組成を有する物質は、互いには同じ特性を示すが確認されている。

なお、本発明者等は、上述のガラス材1gにつきIr、Zr、Mo、Pt、Au又はMnを0.02~0.15g加えた組成を有するガラス材はさらに消去時間が短い(0.1μsec)という事実も確認している。

[実施例]

第1図は本発明の実施例にかかる書き替え可能な相変化型光メモリ媒体を示す三角組成図である。

以下第1図を参照にしながら、本発明の実施例を詳細に説明する。

ここで、三角組成図とは、正三角形の各辺と各々の辺に対向する頂点とのなす距離を100%とし、前記三角形内に表示される点と前記各辺とのなす距離で該辺と対向する各頂点に表示される元素の組成%を示すことにより、前記各頂点に表示される元素で構成される種々の組成の物質を前記正三角形内にプロットされる点で表示するようにした

図である。第1図の三角組成図は、前記各頂点に
(Ge)、(Bi)、(Te又はTe+Se)を
とったものである。

第1図中、符号A、B、C、Dで示される各点
は、一般式

$(GeTe)_x (Bi_x Te_{1-x})_{1-x}$
において、 $y=0$ としたときの一般式

$(GeTe)_x (Bi_x Te_{1-x})_{1-x}$
で、それぞれ、 $x = 0.33, 0.4, 0.5, 0.6$ とした場合の物質の組成比を示す点であり、以下に、これら各 x の値における組成、これら組成のものについて消去時間及びコントラスト比(変調度)を実測した実験結果を示す。

点A ($x = 0.333$)

組成(原子%)

Ge_{0.33}Bi_{0.33}Te_{0.33}

消去時間

0.2 μsec 以下

コントラスト比

20%以上

20%以上

本発明者等の知見によれば、以上の結果が得られる理由は、以下のようであると推察される。

点C ($x = 0.5$) の場合

この場合における組成を組成式で表すと、
GeBi_{0.5}Te_{0.5}となるが、このような組成においては、結晶質状態の物質と非晶質状態の物質とが共存し、このため、記録・消去の相変化において分相を伴わないので各原子の必要拡散距離が短くてすみ、その結果、結晶化に要する時間、すなわち、消去時間が短くてすむものと考えられる。

また、三元化合物そのものが結晶及び非晶質になり、分相を伴わないので相変化が無理なく行われ、高い繰り返し回数を保持できるものと考察される。

さらに、X線回折法による観測によればこれら結晶の結晶形が全てヘキサゴナル(hexagonal)であることが確認されるが、このような結晶系では、Teが密充填になっている構造であるため屈折率が高く、これがため、反射率が高い

点B ($x = 0.4$)

組成(原子%)

Ge_{0.4}Bi_{0.4}Te_{0.2}

消去時間

0.2 μsec 以下

コントラスト比

20%以上

点C ($x = 0.5$)

組成(原子%)

Ge_{0.5}Bi_{0.5}Te_{0.5}

消去時間

0.2 μsec 以下

コントラスト比

20%以上

点D ($x = 0.6$)

組成(原子%)

Ge_{0.6}Bi_{0.3}Te_{0.1}

消去時間

0.2 μsec 以下

コントラスト比

ものと推察される。

点A ($x = 0.333$) の場合

この場合における組成を組成式で表すと、
GeBi_{0.33}Te_{0.33}となるが、前記点Cの場合と全く同じ理由により、同じ特性が得られるものと考えられる。

$x = 0.4$ の場合

この場合には、 $x = 0.333$ のときの
GeBi_{0.33}Te_{0.33}の結晶と、 $x = 0.5$ のときの
GeBi_{0.5}Te_{0.5}の結晶とが混合して析出する。

この場合两者とも互いに類似した原子配列なので相変化にともなって拡散しなければならない距離も短くてすみ、前記各点の場合と同様の特性が得られるものと考えられる。

次に、前記一般式におけるTeを一部Seに置き換える場合について述べる。一般にSeはTeに容易に置き換えることが可能である。そして、ある程度までの置換では結晶形は変わらない。例えば、 $x = 0.5$ で $y = 0.5$ のときは、
GeBi_{0.5}Te_{0.5}Se_{0.5}の組成となるが、析

出結晶の結晶形はヘキサゴナルであった。また、Seは、Teより共有結合強度が大であるので、TeをSeに置き換えることで非品質状態の結晶化温度が上昇するという利点もある。ただし、 $y = 1.2$ を超すと結晶形が変化してコントラスト比が減少するので、 $y = 1.2$ 以下とする必要があった。そして、この場合の特性は前記各場合とほぼ同じであった。

一般に、非品質状態のものが結晶化するのに結晶の核となるものがあると早く結晶化することは知られている。本発明者等はこの事実に着目して種々実験研究した結果、前記一般式

$(GeTe)_x(Bi_2Te_3-xSe_x)_{1-x}$

で表されるガラス系材にあっては、Ir, Zr, Mo, Pt, Au又はMoが有効な核になりうることをみいだすことができた。そして、この場合、添加する量は、前記ガラス材1gにつきZr等を0.02~0.15g加えることが適切であり、それより少ないと核として機能せず、また、多すぎると他の特性を変える作用をなすことが確認され

型メモリ素子の記録膜を形成する方法について説明する。

この記録膜の形成は、通常のスパッタ法又は真空蒸着法によってガラス基板やアラスチック基板表面に形成される。

スパッタ法を用いる場合、そのスパッタターゲットとして、あらかじめ所定のガラス組成あるいは一部これを補正した組成を有するガラス材を合成しておき、これをArガス中(Arガス置換した真空グローブボックス中)にて、ステンレス製の金型に流し込み、研磨して75~100mmφ、厚さ5mm程度の円盤状のターゲットを形成してこれを用いるか、あるいは、GeTeの組成のターゲットと、Bi₂Te₃との2つのターゲットを作り、Bi₂Te₃のターゲットの上に適宜の大きさに形成されたGeTeのターゲットにおいて、複合ターゲットとしてもよい。複合ターゲットにした場合、GeTeの組成のターゲットと、

Bi₂Te₃のターゲットとの面積比を変えることによって、

ている。

消去時間の短縮効果は、Zrの場合にはZrを加えない場合の消去時間の1/2~1/4(0.1μsec以下)であった。

なお、第1図におけるE点及びF点は本発明の範囲以外の組成を有するガラス材を示すものであり、本発明者等は、比較のために、これらの消去時間を実測しているので、以下に掲げる。

点E

組成(原子%)

Ge_{1.2}Bi_{0.8}Te_{0.0}

消去時間

15μsec

点F

組成(原子%)

Ge_{1.0}Bi_{1.0}Te_{0.0}

消去時間

2μsec

次に、本発明の実施例にかかる書き替え可能な相変化型光メモリ媒体を基板上に形成して相変化

$(GeTe)_x(Bi_2Te_3-xSe_x)_{1-x}$ のxを変えることができる。

また、Zrの小さなターゲット(例えば、内径5mmφ)を作り、これを3~4ヶBi₂Te₃ターゲットの上において基板を回転させながらスパッタを行うことにより、Zr等をドープすることができる。

スパッタ法で成膜した膜の組成は光電子分光分析法(ESCA)によって分析し、目標組成になるようにBi₂又はTeの小円盤ターゲットを用意し、これを上述のようにして作成した合金型ターゲットの上においてスパッタを行い、目標組成になるように補正する。

真空蒸着による場合もほぼ同様であり、あらかじめ所定の組成に合成したガラス材を用いてフラッシュ蒸着してもよいし、あるいは、Ge, Bi, Teの三元蒸発によってもよい。また、Zrを混入する場合は、Zr等を電子ビーム加熱法によって蒸発させればよい。

次に、こうして作成した記録膜の初期化につい

て説明する。

上述のようにしてスパッタによって形成した膜はそのままで（すなわち、"as-depo"のままで）、非晶質と結晶質の中間の状態になっているのが普通である。これは、スパッタ時の電子衝撃の影響でアモルファス状態が結晶質のほうに移る中間状態で膜が形成されてしまうためと考えられる。このような状態は、いわば雑音（ノイズ）が記録されている状態であるから、これを、何も記録されていない状態にしておかないと、一定の意味のある情報を記録することができない。この何も記録されていない状態にすることを初期化という。

この初期化は、要するに、前記中間状態にある記録膜を結晶質状態すればよいのであるが、それは、以下のようにして行う。

まず、前記記録膜に半導体レーザーパルスを照射してこれを溶解・急冷し、非晶質化することによって前記中間状態を解消し、しかる後、これを弱い光で加熱するか、あるいは、真空中で加熱する

ことによって結晶化する。結晶化されているか否かの確認は、再生レーザーパルスの反射光を測定することで容易にできる。

なお、以上のようにして作成した記録膜の結晶化温度を求めた（理学電機株式会社製高感度示差走査熱量計 DSC 8240B による測定）ところ、120 °C であり、また、結晶化の活性化エネルギーをキッシンジャー（Kissinger）法で求めたところ 2.0 eV であった。

また、消去時間の測定は以下のようにして行った。

すなわち、まず、基板に SiO_2 をスパッタした後、この上に本発明にかかる組成を有する記録膜を 1000 オングストローム形成する。次に、これに SiO_2 の保護膜をスパッタ法により 2000 オングストロームの厚さに形成する。次いで、上述の初期化を行う。次に、ある出力、例えば、80 mW の出力を有するレーザビームを前記記録膜に照射し、溶解・急冷して非晶質化した後、これにパルス幅を $0.05 \mu\text{sec}$ ブル間に増加させた結晶化（消去）

レーザーパルスを照射して各部分を次々と結晶化させる。こうして結晶化処理を終わったら、次にこの結晶化処理を施した部分に $0.5 \mu\text{H}$ 、 $1 \mu\text{sec}$ の再生用レーザーパルスを順次照射していき、その反射光を測定する。反射光の強度が飽和する部分における前記結晶化レーザーパルスのパルス幅を求める（前記結晶化レーザーの照射位置と再生用レーザーの照射位置とを対応づけておくことにより求めることができる）、それがすなわちこの条件下での求めるべき消去時間である。

このような測定をレーザー出力を変えて種々行い、各条件下における消去時間を求め、こうして求めた消去時間のうち最小のものをこの記録膜の消去時間とする。

以上詳述した実施例の利点をまとめると以下のようになる。

① 化合物 GeTe 、 Bi_2Te_3 の融解温度は各々 690°C 、 616°C であるが、これらの化合物化した $(\text{GeTe})_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ は、 $x = 0.333$ で 560°C 、 $x = 0.5$ で 565°C と低くな

っている。すなわち、これにより、二元化合物よりも小さいレーザーパワーで記録できることになり、記録感度がよいという利点がある。

② 各頂点に (Ge) 、 (Bi) 、 $(\text{Te} \text{ 又は } \text{Te} + \text{Se})$ をとったとき、この三角組成図上で、一般式

$(\text{GeTe})_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3 - x\text{Se})_{1-x}$
(ただし、 $x = 0.2 \sim 0.7$ 、 $y = 0 \sim 1.2$ とする)
で表される物質を示す直線から 2 原子%以内の組成領域内にある組成を有する Ge-Bi-Te-Se 系ガラス材は消去時間が $0.2 \mu\text{sec}$ 以下と極めて短い。

③ 前記②における Ge-Bi-Te-Se 系ガラス材に、該ガラス材 1 g につき Ir 、 Zr 、 Mo 、 Pt 、 Au 又は Mn を $0.02 \sim 0.15$ g 加えた組成を有するガラス材は、さらに消去時間が $0.1 \mu\text{sec}$ 以下と短い。

④ 記録状態（非晶質状態）の熱的安定性は、結晶化温度 (T_x) と結晶化・活性化エネルギー E で決まるが、前記実施例のものは、いずれも、

$T_x = 120$ ℃以上、 $E = 2.0$ eV以上であり、極めて安定性に富み、記録・消去の繰り返し可能回数は

10⁴回以上である。

次に、本発明者等は、前記各実施例に基づいて実際に記録膜を製造しているのでその結果の一部を次に製造例として掲げる。

(製造例1)

この例は、Ge, Bi, Te, Seの合金の組成がそれぞれ8.3, 33.4, 50.0, 8.3原子%であるガラスにさらに該ガラス1gにIr 0.04gを加えて合成してこれをスパッタターゲットとして用いてスパッタ法によって記録膜を形成した例である。

この場合、前記組成は、

(GeTe)_{0.333} (Bi₂Te₃)_{0.666}
に相当し、 $x = 0.333$ (溶融温度560 ℃)、 $y = 0.5$ の場合に相当する。

まず、ガラス基板上にSiO₂を2000オングストロームの厚さにスパッタし、前記組成を合金ターゲットを用いて記録膜を1000オングストローム

の厚さに成膜し、かかる後、スパッタ法により、この上にSiO₂を3000オングストロームの厚さに形成した。

こうして形成した記録膜の消去時間は0.1 μsec以下、変調度20%以上、結晶化温度が130 ℃であった。

なお、前記記録膜の成膜は、高周波マグネットロニ型スパッタ装置に前記合金ターゲットを取り付け、 2×10^{-4} Torr以下の真空中で、Arガスを0.005Torrの分圧となるように導入し、30W以下の高周波電力を印加することで行った。

(製造例2)

前記製造例1における合金ターゲットに、該合金ターゲット1gにつきIrの代わりに乙₂を0.06gを加えた合金ターゲットを作成し、このターゲットを用いて前記製造例1と同様にして記録膜を形成した。

この場合の消去時間は0.1 μsec以下、結晶化温度は130 ℃であった。

(製造例3)

に形成した。

こうして形成した記録膜の消去時間は0.2 μsec以下、変調度20%以上、結晶化温度が135 ℃、記録・消去の繰り返し可能回数は10⁴回であった。

(製造例4)

前記製造例1における合金ターゲットに、該合金ターゲット1gにつきPtを0.05gを加えた合金ターゲットを作成し、このターゲットを用いて前記製造例1と同様にして記録膜を形成した。

この場合の消去時間は0.1 μsec以下、結晶化温度は130 ℃であった。

(製造例4)

この例は、Ge, Bi, Teの合金の組成がそれぞれ10.52, 31.59, 48.24原子%であるガラスにさらに該ガラス1gにIr 0.04gを加えて合成してこれをスパッタターゲットとして用いてスパッタ法によって記録膜を形成した例である。

この場合、前記組成は、

(GeTe)_{0.1} (Bi₂Te₃)_{0.9}
に相当し、 $x = 0.4$ 、 $y = 0$ の場合に相当する。

まず、ガラス基板上にSiO₂を2000オングストロームの厚さにスパッタし、前記組成を合金ターゲットを用いて記録膜を1000オングストロームの厚さに成膜し、かかる後、スパッタ法により、この上にSiO₂を3000オングストロームの厚さ

(製造例5)

前記製造例4における合金ターゲットに、該合金ターゲット1gにつきAuを0.08gを加えた合金ターゲットを作成し、このターゲットを用いて前記製造例4と同様にして記録膜を形成した。

この場合の消去時間は0.1 μsec以下、結晶化温度は135 ℃であった。

(製造例6)

この例は、Ge, Bi, Te, Seの合金の組成がそれぞれ14.28, 28.57, 50.0, 7.15原子%であるガラス1gにつきIrを0.04gを加えたを合成してこれをスパッタターゲットとして用いてスパッタ法によって記録膜を形成した例である。

この場合、前記組成は、

(GeTe)_{0.1} (Bi₂Te₃)_{0.9}

に相当し、 $x = 0.5$ (溶融温度 565 °C)、 $y = 0.5$ の場合に相当する。まず、ガラス基板上に SiO_2 を 2000 オングストロームの厚さにスパッタし、前記組成を合金ターゲットを用いて記録膜を 1000 オングストロームの厚さに成膜し、かかる後、スパッタ法により、この上に SiO_2 を 3000 オングストロームの厚さに形成した。

こうして形成した記録膜の消去時間は 0.1 μsec 以下、変調度 20% 以上、結晶化温度が 140 °C であった。

(製造例 7)

この例は、Ge, Bi, Te の合金の組成がそれぞれ 18.75, 25, 56.25 原子% であるガラスに Ir を 0.05 g 加えて合成してこれをスパッタターゲットとして用いてスパッタ法によって記録膜を形成した例である。

この場合、前記組成は、

$$(\text{GeTe})_{0.5} (\text{Bi}, \text{Te}_{0.5})_{0.5}$$

に相当し、 $x = 0.6$ 、 $y = 0$ の場合に相当する。

まず、ガラス基板上に SiO_2 を 2000 オングストロームの厚さにスパッタし、前記組成を合金ターゲットを用いて記録膜を 1000 オングストロームの厚さに成膜し、かかる後、スパッタ法により、この上に SiO_2 を 3000 オングストロームの厚さに形成した。

で表される物質を示す直線上にはないが、該直線から 2 原子% 以内の組成領域内（第 1 図中点線で囲まれる領域内）にある組成を有する。

(製造例 9)

この例は、Ge, Bi, Te, Se の合金の組成がそれぞれ 14.28, 28.57, 50.0, 7.15 原子% であるガラス 1 g に Mo を 0.08 g 加えて合成した。この組成は、

$$(\text{GeTe})_{0.5} (\text{Bi}, \text{Te}_{0.5})_{0.5} \text{Se}_{0.5}$$

に相当する。すなわち、 $x = 0.5$ 、 $y = 0.5$ の場合である。

これをスパッタターゲットとして用いて前記製造例 1 と同様にしてスパッタ法によって記録膜を形成した例であり、消去時間が 0.2 μsec であった。

[発明の効果]

以上詳述したように、本発明は、各頂点に (Ge)、(Bi)、(Te 又は Te + Se) をとったとき、この三角組成図上で、一般式

$$(\text{GeTe})_x (\text{Bi}, \text{Te}_{1-x})_{1-x} \text{Se}_y$$

トロームの厚さにスパッタし、前記組成を合金ターゲットを用いて記録膜を 1000 オングストロームの厚さに成膜し、かかる後、スパッタ法により、この上に SiO_2 を 3000 オングストロームの厚さに形成した。

こうして形成した記録膜の消去時間は 0.1 μsec 以下、変調度 20% 以上、結晶化温度が 140 °C、記録・消去の繰り返し可能回数は 100 回であった。

(製造例 8)

この例は、Ge, Bi, Te の合金の組成がそれぞれ 8, 32, 60 原子% であるガラス 1 g に Ir を 0.05 g 加えて合成してこれをスパッタターゲットとして用いて前記製造例 1 と同様にしてスパッタ法によって記録膜を形成した例であり、消去時間が 0.2 μsec であった。

なお、この例によって得られるメモリ媒体の組成は、一般式

$$(\text{GeTe})_x (\text{Bi}, \text{Te}_{1-x})_{1-x}$$

（ただし、 $x = 0.10 \sim 0.6$ 、 $y = 0 \sim 1.2$ とする）

（ただし、 $x = 0.1 \sim 0.6$ 、 $y = 0 \sim 1.5$ とする）
で表される物質を示す直線から 2 原子% 以内の組成領域内にある組成を有する Ge-Bi-Te-Se 系ガラス材を含む書き替え可能な相変化型光メモリ媒体であり、実用上において必要とされる各種の条件、例えば、変調度（20% 以上）、書き替え可能回数（100 回以上）、長期間保存性（10 年以上）、消去時間（0.2 μsec 以下）を全て十分に満足するという極めてすぐれた効果を有するものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例にかかる書き替え可能な相変化型光メモリ媒体を示す三角組成図である。

出願人 ホーヤ株式会社

代理人 弁理士 阿仁屋節雄

手続補正書

昭和63年08月05日

特許庁長官 吉田文毅殿



1. 事件の表示

昭和63年特許願第47203号

2. 発明の名称

書き替え可能な相変化型光メモリ媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

名称 ホーヤ株式会社

4. 代理人

住所 〒170 東京都豊島区東池袋1丁目48番
10号 25山京ビル923号

電話 03-981-4131

氏名 (9136) 井理士 阿仁屋節雄



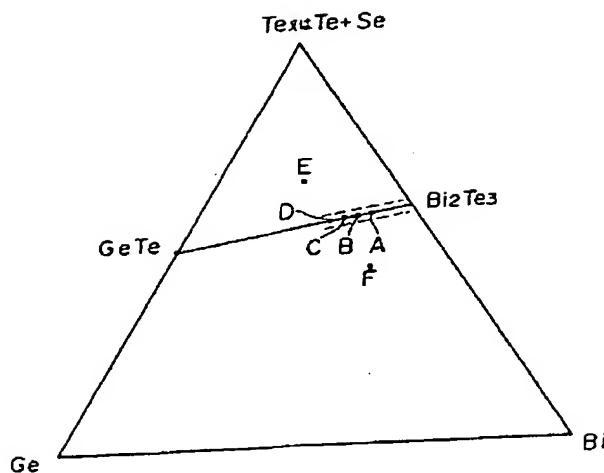
5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



7. 補正の内容



第1図

明細書の発明の詳細な説明の欄を以下の通りに
補正する。

イ. 明細書第20頁第14行目に「1000オング
ストローム」とあるのを「700 オングストローム」
と訂正する。

ロ. 明細書第23頁第20行目に「1000オング
ストローム」とあるのを「700 オングストローム」
と訂正する。

ハ. 明細書第25頁第18行目に「1000オング
ストローム」とあるのを「700 オングストローム」
と訂正する。

ニ. 明細書第27頁第5行目に「1000オングス
トローム」とあるのを「700 オングストローム」
と訂正する。

ホ. 明細書第28頁第2行目に「1000オングス
トローム」とあるのを「700 オングストローム」
と訂正する。

以上

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-220236

(43)Date of publication of application : 01.09.1989

(51)Int.CI.

G11B 7/24
B41M 5/26

(21)Application number : 63-047203

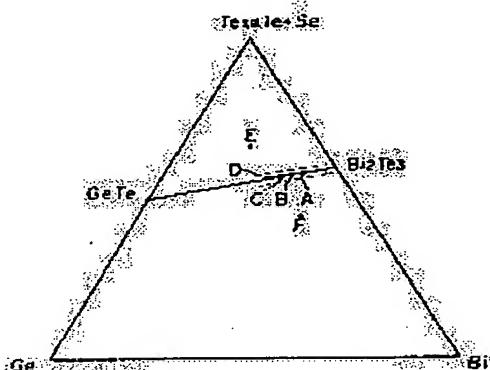
(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 29.02.1988

(72)Inventor : YOKOTA RYOSUKE
YOSHIDA SHUJI
MIYAZONO YASUSHI**(54) REWRITABLE PHASE CHANGE TYPE OPTICAL MEMORY MEDIUM****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a rewritable phase change type optical memory medium by using a Ge-Bi-Te-Se glass material having the compsn. existing in the compsn. region within 2atom.% from the straight line indicating the material expressed by the general formula $(GeTe)_x(Bi_2Te_3-ySe)y$ on a triangular compsn. diagram.

CONSTITUTION: This rewritable phase change type optical memory medium contains the Ge-Bi-Te-Se glass material having the compsn. existing in the compsn. region within 2atom.% from the straight line indicating the material expressed by the general formula $(GeTe)_x(Bi_2Te_3-ySe)y$ (where $x=0.1W0.6$, $y=0W1.5$) on the triangular compsn. diagram when Ge, Bi, Te or Te+Se is taken at the respective vertexes. All of the various conditions regarded to be necessary in practicable use, for example, percentage modulation ($\geq 20\%$), the number of rewritable times ($\geq 10^6$ times), long-term preservable property (≥ 10 years), and erasing time (≤ 0.2 μ sec) are thereby sufficiently satisfied.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]